

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-244568  
(43)Date of publication of application : 12.10.1988

(51)Int.CI.

H01M 10/06  
// H01M 4/14  
H01M 4/68  
H01M 4/73  
H01M 4/74

(21)Application number : 62-077336

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1987

(72)Inventor : TERADA MASAYUKI  
SAITO SHINJI  
HAYAKAWA TAKUMI  
MIURA ASAHIKO  
KOMAKI AKIO

## (54) LEAD-ACID BATTERY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To increase charging performance by conducting Sn or Pb-Sn alloy plating on a Pb-Ca alloy grid and adding alkali metal ions or alkali earth metal ions to an electrolyte.

CONSTITUTION: Sn or Pb-Sn alloy plating is conducted on a Sb free Pb-Ca alloy grid. Thereby, Sn concentration on the interface of the grid is increased and overdischarge performance is increased. Alkali metal ions or alkali earth metal ions are added to an electrode. Thereby, the conductivity of the electrolyte is increased and charging current can be easy to flow.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-244568

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 10/06

識別記号 場内整理番号  
L-7239-5H※

⑯ 公開 昭和63年(1988)10月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑯ 発明の名称 鉛蓄電池

⑯ 特願 昭62-77336  
⑯ 出願 昭62(1987)3月30日

⑯ 発明者 寺田 正幸 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内  
⑯ 発明者 斎藤 慎治 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内  
⑯ 発明者 早川 他 瑞美 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内  
⑯ 発明者 三浦 朝比古 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内  
⑯ 出願人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

Sbを含まないPb-O<sub>2</sub>合金電極の表面に  
Sbメッキ又はPb-Sn<sub>x</sub>合金<sup>合金</sup>メッキを施した電極  
を用い、かつ電解液中にアルカリ金属イオンと、  
アルカリ土類金属イオンの少なくとも一方を存  
在させることを特徴とする鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は自己放電および過放電放置後の充電  
性を改善した鉛蓄電池に関するものである。

従来の技術

一般に、鉛蓄電池は長期間放置されたり、ま  
た過放電の状態で放置されると、充電不可能な  
状態となり、使用不能となることが多い。従来、  
この欠点を改善するために、鉛蓄電池の格子合  
金に関して改良が施されている。例えば、過  
放電放置性能に対して効果があるSbを格子合

金中に加えたり、また、過放電放置性能を低下  
させる原因である格子-活物質界面の硫酸鉛化  
を防止するために導電性があり、しかも充放電  
反応にあまり関与しない物質、例えば、Au、  
Ag、Pt等を格子表面にコーティングする方  
法、電解液中にヨウ酸中性リン酸やアルカリ金  
属イオンを添加する方法がある。

発明が解決しようとする問題点

過放電放置又は自己放電後の正極板には格子  
-活物質界面に絶縁性のPbSO<sub>4</sub>が形成  
するため格子-活物質間に充電不可能となる欠  
点がある。そして、この欠点を解決するために、  
格子合金中にSnを含有させる方法、格子合金  
表面に導電体をコーティングする方法がある。  
しかし、Snを含有させることは多量のSnを  
必要とし、また、導電体をコーティングするこ  
とは、その材料が耐硫酸性、耐酸化性を要求さ  
れるため貴金属しか使用できず、コストが高  
くなる欠点がある。一方、電解液中のリン酸イオ  
ンの添加は寿命初期時の放電容量が低下し、ま

た自己放電はむしろ大きくなる。また、電解液中へのアルカリ金属イオンの添加は過放電放置された電池の電解液の電気伝導度を上昇させ、充電特性を向上させる効果をもつが、格子界面の絶縁性皮膜に対してあまり効果がない。従って、その効果はあまり大きくなく、長期間過放電放置された場合、効果があまり期待できない。

#### 問題点を解決するための手段

上記の欠点を解決するために、Pb-Ca合金格子体表面にSnメッキ又はPb-Sn合金メッキ処理を施し、さらに、電解液中にアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの少なくとも一方を存在させるものである。

#### 作用

過放電放置した鉛蓄電池は正極の格子-活物質界面に絶縁性のPbSO<sub>4</sub>皮膜を形成するために、充電性能が劣化すると考えられる。しかし、格子合金中のSn含有量を増加させると充電性能が向上することから、Snが格子-活物質間の導電性を維持させているものと考えられ

使用して1.2Ah-2Vの電池を作製し、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>を添加した電解液及び無添加の電解液を規定量電池に注入した。この電池を24hr定電圧抵抗放電後開路状態とし、1カ月間放置した。また、比較のためにSnメッキ処理をしていない格子を用いて電池を作製し、上記と同様な条件で過放電放置試験を行なった。放置後、これらの電池を2.45Vで定電圧充電を行ない、そのときの10秒目、30秒目、60秒目の充電電流を測定した。それらの結果を図面に示す。充電電流は格子表面へのSnメッキ処理のないもので、電解液中へNa<sup>+</sup>を添加した電池の充電電流を1としてその比で示す。

図面において、(1)(2)、(3)は格子表面へのSnメッキ処理のないもので、(1)は電解液中へ無添加のもの、(2)は同じくNa<sup>+</sup>添加のもの、(3)は同じくMg<sup>2+</sup>添加のもので、(4)、(5)、(6)は格子表面がSnメッキ処理のもので、(4)は電解液へ無添加のもの、(5)は同じくNa<sup>+</sup>添加のもの、(6)は同じくMg<sup>2+</sup>添加のものである。

る。従って、Sn又はPb-Sn合金メッキをすることにより、格子界面のSn濃度を増加させれば、過放電放置性能を向上させることができる。一方、過放電放置された鉛蓄電池の電解液の硫酸濃度は非常に減少しており、そのため、電解液の電導度が減少し、それが充電性能劣化の一因となっている。しかし、電解液中にアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを添加することにより、電解液の電導度が増大し充電電流が流れやすくなる。

以上2つの効果は、過放電放置後の充電性能劣化の原因に対して、それぞれ別の原因に作用するため、単独で用いた場合大きな効果はない。しかし、これらの処法を同時に用いた場合、これらの相乗効果により、非常に大きな効果が表われると考えられる。

#### 実施例

本発明の一実施例を説明する。以上の効果を確認するために、Snメッキ処理を施したSnを含まないPb-Ca合金の格子を正極板に

Na<sup>+</sup>又はMg<sup>2+</sup>のみを添加したもの、又は、Snメッキ処理を行ったものと比較して、Snメッキ処理をしたものにNa<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>を添加したもののは2倍程度の充電電流が流れていることが解り、メッキ処理とNa<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>添加について相乗効果が認められる。

また、上記の実施例では鋳造格子を用いたが、圧延板の打ち抜き格子、エキスパンド格子、エキスパンド格子についても、同様な効果を持つものである。

#### 発明の効果

以上のように、本発明は、低成本で過放電放置後の鉛蓄電池の充電性能が大幅に向かうと共に自己放電が少ない効果があり、その工業的価値は非常に大きいと考えられる。

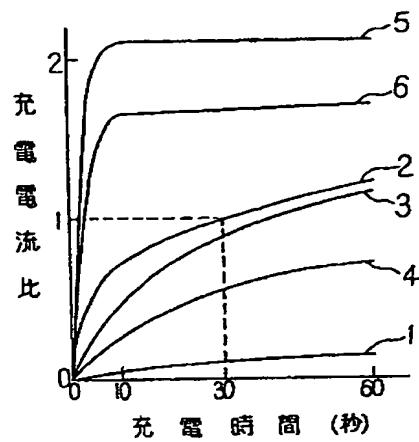
#### 4. 図面の簡単な説明

図面は、各試験電池の過放電放置後の充電特性比較曲線図である。

特許出願人 新神戸電機株式会社

代表取締役 櫻井泰男





第1頁の続き

⑤Int.Cl. 4  
// H 01 M 4/14 識別記号 廈内整理番号  
4/68  
4/73  
4/74 Q-7239-5H  
A-6821-5H  
A-6821-5H  
B-6821-5H  
⑥發明者 小牧 昭夫 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内